EP 3 816 172 A1 (11)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG (12)

(43) Veröffentlichungstag:

05.05.2021 Patentblatt 2021/18

(21) Anmeldenummer: 19205651.3

(22) Anmeldetag: 28.10.2019

(51) Int Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01) C07B 41/06 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

(71) Anmelder: Evonik Operations GmbH 45128 Essen (DE)

(72) Erfinder:

• FRANKE, Robert 45772 Marl (DE)

• BÖRNER, Armin 18059 Rostock (DE) SELENT, Detlef 18059 Rostock (DE)

(74) Vertreter: Evonik Patent Association c/o Evonik Industries AG **IP Management** Bau 1042A/PB 15 Paul-Baumann-Straße 1 45772 Marl (DE)

PHOSPHAZYKLISCHE PHOSPHITE AUS DEM ENOL DES 1-HYDROXY-2-ACETONAPHTHONS (54)

(57)Phosphazyklische Phosphite aus dem Enol des 1-Hydroxy-2-acetonaphthons.

$$R^6$$
 R^8
 R^8
 R^8
 R^8
 R^9
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}

(I)

Beschreibung

10

15

20

25

30

35

40

45

50

[0001] Die Erfindung betrifft phosphazyklische Phosphite aus dem Enol des 1-Hydroxy-2-acetonaphthons.

[0002] Phosphorhaltige Verbindungen spielen als Liganden in einer Vielzahl von Reaktionen eine entscheidende Rolle, z.B. in der Hydrierung, in der Hydrocyanierung und auch in der Hydroformylierung.

[0003] Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung bzw. Oxierung bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite mit jeweils dreiwertigem Phosphor P^{III}. Eine gute Übersicht über den Stand der Hydroformylierung von Olefinen findet sich in R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

[0004] Das Hydroxyketon des 1-Hydroxy-2-acetonaphthons weist ein Keto-Enol-Gleichgewicht auf:

OH OH OH

[0005] Die technische Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Liganden, welche in der Hydroformylierung von Olefinen eine gesteigerte Ausbeute aufweisen.

[0006] Die Aufgabe wird gelöst durch eine Verbindung gemäß Anspruch 1.

[0007] Verbindung gemäß der Struktur (I):

 R^{8} R^{8} R^{8} R^{9} R^{10} R^{10} R^{10} R^{10} R^{10} R^{10} R^{10} R^{10} R^{10}

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} ausgewählt sind aus: -H, -(C_1 - C_{12})-Alkyl, -O-(C_1 - C_{12})-Alkyl, -(C_6 - C_{20})-Aryl, -O-(C_6 - C_{20})-Aryl, -NO₂, -NH₂, -N[(C_1 - C_{12})-Alkyl]₂.

[0008] In einer Ausführungsform sind R¹, R², R³, R⁴ ausgewählt aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

[0009] In einer Ausführungsform sind R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ausgewählt aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

[0010] In einer Ausführungsform sind R⁹, R¹⁰, R¹¹ ausgewählt aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

[0011] In einer Ausführungsform sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ ausgewählt aus: -H, - (C₁-C₁₂)-Alkyl,

-O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

[0012] In einer Ausführungsform weist die Verbindung die Struktur (1) auf:

[0013] Neben der Verbindung als solche wird auch deren Verwendung zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion beansprucht.

Verwendung einer zuvor beschriebenen Verbindung in einem Ligand-Metall-Komplex zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

[0014] Des Weiteren wird ein Verfahren beansprucht, in welchem die zuvor beschriebene Verbindung als Ligand eingesetzt wird.

[0015] Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

40

45

50

35

- a) Vorlegen eines Olefins,
- b) Zugabe einer zuvor beschriebenen Verbindung und einer Substanz, welche ein Metall ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir aufweist,
- c) Zuführen von H2 und CO,
- d) Erwärmen des Reaktionsgemisches aus a) bis c), wobei das Olefin zu einem Aldehyd umgesetzt wird.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Metall Rh.

[0017] Es kann hierbei auch ein Überschuss an Liganden verwendet werden und nicht zwangsläufig jeder Ligand liegt gebunden in Form eines Ligand-Metall-Komplexes vor, sondern ist als freier Ligand im Reaktionsgemisch enthalten.

[0018] Die Reaktion wird bei üblichen Bedingungen durchgeführt.

[0019] Bevorzugt sind eine Temperatur von 80 °C bis 160 °C und ein Druck von 5 bis 70 bar.

Besonders bevorzugt sind eine Temperatur von 100 °C bis 140 °C und ein Druck von 5 bis 50 bar.

[0020] Die Edukte für die Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Olefine oder Gemische von Olefinen, insbesondere Monoolefine mit 2 bis 24, bevorzugt 3 bis 16, besonders bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen, wie z.B. 1-Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1- oder 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 3-Methyl-1-buten, 1-, 2- oder 3,-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C_6 -Olefingemisch (Dipropen), Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexene, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methyl-2-hepten, 6-Methyl-2-hepten, 2-Ethyl-1-hexen, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende C_8 -Olefingemisch

(Di-n-buten, Di-iso-buten), Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C_9 -Olefingemisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C_{12} -Olefingemisch (Tetrapropen oder Tributen), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C_{16} -Olefingemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische.

[0021] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Liganden α -Olefine, endständig verzweigte, innenständige und innenständig verzweigte Olefine hydroformyliert werden.

[0022] Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Arbeitsvorschriften

10

15

20

25

30

35

45

50

55

Allgemeine Analytik

[0023] Alle nachfolgenden Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Chemische Verschiebungen (δ) werden in ppm angegeben. Die Referenzierung der ³¹P-NMR-Signale erfolgte gemäß: SR³¹P= SR¹H*(BF³¹P/ BF¹H)= SR¹H* 0,4048.

Synthese 2-Chlor-4-methylen-4H-naphtho[1,2-d][1,3,2]dioxaphosphinin (Intermediat A)

[0024]

O P CI 5

[0025] Zu einer Lösung von Phosphortrichlorid (5,23 ml; 60 mmol) in THF (25 ml) wird bei -20°C starkem Rühren langsam eine Mischung von 1-Hydroxy-2-acetonaphthon (2,235 g; 12,0 mmol) und Pyridin (3,9 ml) in THF (25 ml) getropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, rührt über Nacht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und 4 h bei 50° C/0,1 mbar getrocknet. Ausbeute: 2,774 g (11,06 mmol; 92 %). Das so erhaltene Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 133,9 (s) ppm.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 5,01 (m, 1H); 5,41 (s, 1H); 7,62 (m, 4H); 7,86 (m, 1H); 8,19 (m, 1H) ppm.

Synthese 4.8-Di-tert.-butyl-6-((3.3'-di-tert.-butyl-2'-((dichlorophosphanyl)oxy)-5.5'-dimethoxy-[1.1'-biphenyll-2-yl)oxy)-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin (Intermediat **B**)

[0026]

 H_3CO H_3CO OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3

[0027] Zu einer Mischung aus 3,3'-Di-tert.-butyl-2'-((4,8-di-tert.-butyl-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphos-

phepin-6-yl)oxy)-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol (4,925 g; 6,61 mmol, hergestellt nach D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, Angew. Chem. 2001, 113, 1739) und Triethylamin (1,83 ml) in Toluol (60 ml) wird bei 0°C unter Rühren eine Lösung von Phosphortrichlorid (1,089 g; 7,93 mmol) in Toluol (15 ml) getropft. Man rührt anschließend bei Raumtemperatur über Nacht und zusätzlich 3 h bei 85°C Badtemperatur. Die nach Filtration erhaltene Lösung wird zur Trockne eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird 3 h bei 60 °C/0,1 mbar getrocknet und dann in Hexan (70 ml) verrührt. Man lässt die Mischung 3 h bei 5°C stehen und filtriert bei 0°C. Der erhaltene Feststoff wird mit gekühltem Hexan (1x15 ml) gewaschen und 3 h bei 45 °C / 0,1 mbar getrocknet. Das Filtrat der letzten Filtration wird auf 1/3 des Volumens eingeengt, 3 Tage bei 5 °C gelagert und der ausgefallene Feststoff wie oben beschrieben behandelt. Gesamtausbeute: 4,95 g (5,85 mmol; 88%).

¹⁰ $^{31}\text{P-NMR}$ (CD₂Cl₂): 141,5 (s); 203,8 (s) ppm. EI-MS (70 eV): m/z=844 [M⁺].

Synthese 4.8-Di-tert-butyl-6-((3.3'-di-tert-butyl-5.5'-dimethoxy-2'-((4-methylen-4H-naphtho[1.2-<math>d][1,3,2]dioxaphosphinin-2-yl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)oxy)-2,10-dimethoxy dibenzo[(d,f][1,3,2]dioxaphosphepin (1)

[0028]

15

20

25

30

35

40

45

 H_3CO H_2C P OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3

[0029] Eine Lösung des Intermediates **B** (0,803 g; 0,949 mmol) in Toluol (8 ml) wird bei Raumtemperatur mit einer Mischung von 1-Hydroxy-2-acetonaphthon (0,177 g; 0,949 mmol) und Triethylamin (0,53 ml) in Toluol (5 ml) versetzt. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum ein und trocknet den weißen Rückstand wird zunächst 4 h bei 50 °C / 0,1 mbar. Die säulenchromatografische Reinigung (Dichlormethan/Hexan=1:4, R_f =0,56) ergibt 0,708 g (0,738 mmol; 78%).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{56}H_{64}O_{10}P_2$ =959,06 g/mol): C=70,36 (70,13); H=6,59 (6,46); P=6,25 (6,56) %. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 107,7 (d, J_{PP} = 39,2 Hz); 109,9 (d, J_{PP} = 25,7 Hz); 138,1-140,3 ppm.

 $^{1}\text{H-NMR (CD}_{2}\text{Cl}_{2}\text{): 0,96-1,29 (überlappende Signale, }^{1}\text{Bu, 36H); 3,61-3,72 (überlappende Signale, O-CH}_{3}, 12\text{H), }\\ 4,35+4,53; 4,93+5,03; 6,50-7,97 (m, H_{arom}, 14\text{H}) \text{ ppm.}}$

ESI-TOF HRMS: m/z=981,3870, [M++Na], berechnet m/z=981,3872.

Synthese 2.2'-((3.3'-Di-tert-butyl-5.5'-dimethoxy-[1.1'-biphenyl]-2.2'-diyl)bis(oxy))bis(4-methylen-4*H*-naphtho[1,2-d][1,3,2]dioxaphosphinin) (2) (Vergleichsligand)

[0030]

[0031] Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von Intermediat **A** (1,111 g; 4,433 mmol) in THF (15 ml) wird tropfenweise eine Mischung aus 3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,756 g; 2,110 mmol) und Pyridin (0,4 ml) in THF (8 ml) gegeben. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, rührt über Nacht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der erhaltene hellgelbe Feststoff 4 h bei 50° C/0,1 mbar getrocknet und dann säulenchromatografisch (Dichlormethan, R_f = 0,74) gereinigt. Ausbeute: 0,470 g (0,597 mmol; 28%).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{44}H_{44}O_8P_2$ =786,80 g/mol): C=70,34 (70,22); H=5,50 (5,64) %. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 105,1; 106,4; 106,9; 107,8 ppm.

 $^{1}\text{H-NMR (CD}_{2}\text{CI}_{2}\text{): }1,12\text{ (s, }4,5\text{ H); }1,13\text{ (s, }4,5\text{ H); }1,30\text{ (s, }4,5\text{ H); }1,37\text{ (s, }4,5\text{ H); }3,60\text{ (s, }1,5\text{ H); }3,69\text{ (s, }1,5\text{ H); }3,82\text{ (s, }1,5\text{ H); }4,50\text{-}4,66\text{ (4 m, }2\text{H); }5,11\text{-}5,17\text{ (2 m, }2\text{ H); }6,59\text{-}6,72\text{ (3 m, }2\text{ H); }6,99\text{-}7,09\text{ (2 m, }2\text{ H); }7,53\text{-}7,59\text{ (m, }8\text{ H); }7,78\text{-}7,86\text{ (2 m, }2\text{ H); }7,91\text{-}8,20\text{ (3 m, }2\text{ H) ppm. ESI-TOF HRMS: }m/z\text{-}787,2585\text{ [M}^{+}\text{+H], berechnet }m/z\text{-}787,2590.$

Katalyseversuche

10

15

20

35

40

[0032] Die Hydroformylierung wurde in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven der Fa. Premex Reactor AG, Lengau, Schweiz, durchgeführt. Zur Minimierung eines Einflusses von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde das als Solvens benutzte Toluol in einem Pure Solv. MD-7 System gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Das als Substrat eingesetzten Olefin cis/trans-2-Penten (Aldrich) wurden über Natrium am Rückfluss erhitzt und unter Argon destilliert. Im Autoklaven wurden unter Argonatmosphäre Lösungen der Katalysatorvorstufe und des Liganden, jeweils in Toluol, gemischt. Als Katalysatorvorstufe kam [(acac)Rh(COD)] (Umicore, acac=Acetylacetonat-Anion; COD=1,5-Cyclooctadien), zum Einsatz. Der Autoklav wurde bei einem Gesamtgasdruck (Synthesegas: Linde; H2 (99,999%)): CO (99,997%) = 1:1) von 4 bar für den Enddruck von 10 bar unter Rühren (1500 U/min) aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur, 120 °C, wurde das Olefin mit einem in der Druckpipette eingestellten Überdruck in den Autoklaven gepresst. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck, 10 bar (Nachdruckregler der Fa. Bronkhorst, NL), über 4h geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Reaktionszeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurden unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 10 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 μm.

30 Ergebnisse der Katalyseversuche

[0033] [Rh]: 100 ppm, Rh:L = 1:2, p: 10 bar, T: 120 °C; t: 4 h

Tabelle 1: Hydroformylierung 2-Penten

Eintrag	Ligand	Ausbeute in %					
1	1*	96					
2	2	83					
* erfindungs	rfindungsgemäße Verbindung						

[0034] Mit der erfindungsgemäßen Verbindung (1) konnte eine gegenüber dem Vergleichsliganden (2) gesteigerte Ausbeute erzielt werden.

[0035] Die durchgeführten Versuche belegen, dass die gestellte Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verbindung gelöst wird.

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß der Struktur (I):

55

50

 $wobei\ R^1,\ R^2,\ R^3,\ R^4,\ R^5,\ R^6,\ R^7,\ R^8,\ R^9,\ R^{10},\ R^{11}\ ausgew\"{a}hlt\ sind\ aus:\ -H,\ -(C_1-C_{12})-Alkyl,\ -O-(C_1-C_{12})-Alkyl,\ -(C_6-C_{20})-Aryl,\ -O-(C_6-C_{20})-Aryl,\ -N[(C_1-C_{12})-Alkyl]_2.$

- 2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ausgewählt sind aus: -H, -(C_1 - C_{12})-Alkyl, -O-(C_1 - C_{12})-Alkyl.
- 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei R^5 , R^6 , R^7 , R^8 ausgewählt sind aus: -H, -(C_1 - C_{12})-Alkyl, -O-(C_1 - C_{12})-Alkyl.
 - **4.** Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R^9 , R^{10} , R^{11} ausgewählt sind aus: -H, -(C_1 - C_{12})-Alkyl, -O-(C_1 - C_{12})-Alkyl.
- Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
 wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ ausgewählt sind aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.
 - **6.** Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Verbindung die Struktur (1) aufweist:

50

45

30

55

7. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in einem Ligand-Metall-Komplex zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

- 8. Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:
 - a) Vorlegen eines Olefins,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

b) Zugabe einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und einer Substanz, welche ein Metall ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir aufweist,

(1).

- c) Zuführen von H₂ und CO,
- d) Erwärmen des Reaktionsgemisches aus a) bis c), wobei das Olefin zu einem Aldehyd umgesetzt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 19 20 5651

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, Betrifft Kategorie der maßgeblichen Teile 10 Α EP 1 201 675 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH 1-8 [DE]) 2. Mai 2002 (2002-05-02) C07F9/6574 * Absatz [0020] * B01J31/18 Zusammenfassung * C07B41/06 * Beispiele 1-25 * C07C45/50 C07F15/00 15 20 25 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) 30 C07F B01J C07B C07C 35 40 45 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt 1 Abschlußdatum der Becherche Prüfer 50 1503 03.82 (P04C03) 29. Januar 2020 Eberhard, Michael Den Haag T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
 E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder
 nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
 L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung 55 O : nichtschriftliche C P : Zwischenliteratur &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes

EPO FORM

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 19 20 5651

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-01-2020

	lm F angefül	Recherchenbericht ortes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	EP	1201675	A1	02-05-2002	AT DE EP ES JP JP KR US	258183 T 10053272 A 1201675 A 2211710 T 4141129 B 2002193987 A 20020033058 A 2002111487 A	1 1 3 2	15-02-2004 08-05-2002 02-05-2002 16-07-2004 27-08-2008 10-07-2002 04-05-2002 15-08-2002
EPO FORM P0461								

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- R. FRANKE; D. SELENT; A. BÖRNER. Applied Hydroformylation. Chem. Rev., 2012 [0003]
- D. SELENT; D. HESS; K.-D. WIESE; D. RÖTTGER; C. KUNZE; A. BÖRNER. Angew. Chem., 2001, vol. 113, 1739 [0027]